

ジアゾナフトキノンをを用いる金属触媒反応の開発と天然物合成への展開

著者	高橋 周平
発行年	2019-03-25
学位授与番号	17104甲工第474号
URL	http://hdl.handle.net/10228/00007160

氏名	高橋 周平		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	工博甲第474号		
学位授与の日付	平成31年3月25日		
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当		
学位論文題目	ジアゾナフトキノンをを用いる金属触媒反応の開発と 天然物合成への展開		
論文審査委員	主査	教授	北村 充
		教授	柘植 顕彦
		准教授	岡内 辰夫
		教授	美藤 正樹

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ナフタレン骨格にカルボニル基とジアゾ基を持つジアゾナフトキノン (DNQ) は α -ジアゾカルボニル化合物とアリールジアゾニウムの二つの性質を兼ね備える化合物であり、芳香族合成におけるビルディングブロックとしての利用が期待されるが、その目的で利用された例は殆どない。

本研究は、金属触媒によるDNQを用いた芳香族化合物合成反応の開発と応用について検討したものである。すなわち、DNQと金属錯体との反応により対応する金属カルベンを調製し、これを利用した置換芳香族の合成反応の開発と、その反応を利用した生理活性天然物合成を行った。

学 位 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

第一章では、ロジウム触媒を用いたDNQからのベンゾナフトピラノンの合成と天然物のプラジミシノンの形式全合成について述べている。第二章では、DNQとアルキン類とのカップリング反応によるアルキニルナフトールおよびナフトフランの合成について述べている。さらに、このナフトフラン合成反応を鍵として、天然物フロモルギンの合成に成功した。第三章では、天然物コシノスタチンアグリコンの合成研究について述べている。コシノスタチンは、2002年に放線菌の培養液から単離された天然物であり、抗がん剤のリード化合物として注目されている。その構造は3つのキラル中心を持つ6員環 (D環) とアントラキノンを含む5環式の骨格 (ABCDE環) と、類例のない環状アミジン骨格 (FG環) がL字型にスピロ結合したユニークな7環式の母核 (ABCDEFG環, アグリコン) に糖が結合したものである。この骨格構築に、DNQを用いた金属触媒反応を鍵反応として利用し、コシノスタチンアグリコンの炭素骨格 (ABCDEFG環) の構築にはじめて成功した。以上の結果は、DNQが、新たな有用な芳香族ユニットとして利用できること示すものであり、今後様々な π 系化合物の合成への展開が期待される。また、DNQを用いる新しい有機合成分野を開拓するものである。

以上により、論文審査及び最後試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士 (工学) の学位に十分直するものであると判断した。